

УДК 666.7

МНОГОСЛОЙНЫЕ САМОТВЕРДЕЮЩИЕ КОРУНДОВЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ГРАФИТА ОТ ОКИСЛЕНИЯ, ИХ СТРУКТУРА И ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ

© Д-р техн. наук Г.Д. Семченко, И.Ю. Шутеева, * О.Н. Борисенко

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», г. Харьков, Украина

*Харьковский национальный экономический университет, г. Харьков, Украина

Разработанный состав покрытий и технология его получения позволили обеспечить высокую окислительную стойкость силицированного графита при температурах до 1750 °С.

Ключевые слова: корундовые покрытия, графит, термостабильность.

In this paper authors considered the problem of multilayer corundum self-hardening covers to protect against oxidation graphite, their structure and thermostability.

Keywords: corundum covers, graphite, thermostability.

Графитовые и углеграфитовые материалы находят широкое применение в черной и цветной металлургии, в ракетной технике, в ядерной энергетике, в химической промышленности и в электронике. Уникальные свойства этих материалов обеспечивают широкое использование их в разных областях техники, но окисление графитовых и углеродсодержащих материалов при высоких температурах эксплуатации является основным их недостатком.

Улучшение структуры и плотности графитовых изделий, пропитка углеграфитовых изделий, разработка процессов обжига графитовых материалов, улучшающих их физико-химические и механические свойства, зависят от разработчиков этих материалов, но необходимо еще и создание методов защиты углеродсодержащих материалов от окисления. Современное керамическое материаловедение предлагает методы защиты графитовых изделий от окисления путем создания антиоксидантных пропитывающих золь-гель композиций и различных растворов и расплавов, синтеза высокотемпературных покрытий и обмазок.

В книге [1] описаны закономерности взаимодействия графита с различными оксидами, основные методы повышения адгезионной прочности покрытий, способы подбора оксидного наполнителя в составе обмазок на самотвердеющих связующих и обсуждение экспериментальных данных по созданию более эффективных защитных покрытий на основе корунда и золь-гель

композиций с разработкой наноплотного промежуточного слоя на основе фундаментальных разработок низкотемпературного синтеза β -SiC в процессе механоактивации алкоксида кремния и при термообработке гелей на основе гидролизованного этилсиликата. Серия публикаций [2—12] и патентов [13—16] посвящена детальному рассмотрению технологии создания промежуточного слоя в таких покрытиях путем подбора составов обмазок и режимов их термообработки, необходимости введения дополнительной спекающей добавки борсодержащего вещества в состав пропитывающих композиций нижних слоев покрытия, формирования структуры и фазового состава не только промежуточного слоя, но и всего покрытия, особенностям износа покрытий при высоких температурах.

Разработанный способ защиты графита от окисления обеспечивает образование развитого контактного промежуточного подслоя без взаимодействия компонентов графитовой подложки с компонентами самотвердеющего золь-гель связующего. Образование промежуточного контактного подслоя является следствием проникновения золь-гель композиции вместе с модифицированным тетраэтоксисиланом корундовым наполнителем в структурные дефекты графитовой подложки и формирования в них фаз заданного состава и создания плотной структуры промежуточного подслоя покрытия, армированного частицами карбида кремния и муллита, которые синтезируются



Семченко Г.Д.
профессор кафедры
технологии керами-
ки, огнеупоров,
стекла и эмалей



Шутеева И.Ю.



Борисенко О.Н.
младший научный
сотрудник

из компонентов органо-неорганического комплекса $(-\text{CH}_3)-(\text{SiO}_2)_n$, золь-гель связующего и корунда. Это оказалось возможным при осуществлении термообработки графитового изделия с нанесенной на него обмазкой до эксплуатации по разработанному режиму, обеспечивающему высокую степень сцепления покрытия с графитовой подложкой и, как результат, самоармирования промежуточного подслоя наночастицами $\beta\text{-SiC}$, способствующего дисперсионному упрочнению барьерного слоя и высокой стойкости графита к окислению.

Промежуточный подслоя, армированный иглами муллита и наночастицами $\beta\text{-SiC}$, снижает напряжения между корундовым покрытием и графитовой подложкой, обеспечивает надежную защиту графитовой подложки от окисления, что является одним из основных условий обеспечения повышения длительности службы графитовых изделий при эксплуатации при высоких температурах. Установлено, что размер промежуточного слоя должен составлять $1/5-1/6$ от толщины всего корундового покрытия, для действенного проявления своих защитных свойств от окисления графита.

Результаты петрографического исследования покрытия и его контакта с поверхностью графита после испытаний при 1750°C показали следующее. Диффузия покрытия в графитовое тело наблюдается на глубину до $40-300\text{ мкм}$ по микроде-

фектам. В контактной зоне имеются поры, заполненные оплавленным веществом. На границе между графитом и покрытием отчетливо виден более плотный промежуточный подслоя толщиной в несколько десятков микрон. Заданный фазовый состав этого слоя формируется в процессе обжига покрытия (рис. 1). Основной слой покрытия в процессе службы также муллитизируется. Поверхность зерен корунда и связующая масса пронизаны сеткой муллитовых игл размером $1-2\text{ мкм}$, что упрочняет материал и повышает стойкость к температурным перепадам. Степень выгорания углерода из графитовых изделий, защищенных тонким слоем покрытия на основе корунда и золь-гель композиций при 1750°C (выдержка 15 мин) составляет менее 1 %, окисленная зона отсутствует.

Фазовый состав промежуточного слоя после термообработки первых слоев обмазки при температуре до 500°C представлен $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-SiC}$ и Si_2ON_2 (рис. 1). Образование оксинитрида кремния в промежуточном подслое интенсифицирует его спекание, что создает условие для создания непроницаемого барьера для окислительных процессов.

Для увеличения адгезии покрытия к графитовому телу и его плотности изделия с нанесенными покрытиями подвергали обжигу в среде аргона. Именно так до эксплуатации создавали нужную структуру и заданный фазовый состав всего покрытия и нанопропрочненного промежуточного слоя (рис. 2). В процессе обжига оксинитрид кремния вместе с аморфным кремнеземом золь-гель связующего образовывали расплав, способствующий интенсификации спекания корундовой матрицы всего покрытия и промежуточного слоя особенно, так как нижние слои дополнительно подвергались еще и пропитке золь-гель композицией специального состава после сушки при 200°C . Однако общее количество расплава ни в промежуточном слое, ни в основном не превышало 8 %.

Фазовый состав промежуточного подслоя покрытий после обжига при 1100°C (рис. 1) отличается от фазового состава использованного в качестве наполнителя модифицированного электрокорунда отсутствием механохимически синтезированного муллита, который нетермостабилен, и наличием большого гало, подтверждающего присутствие расплава при этой температуре.

Как видно из рис. 1, механохимически образованные зародыши и наночастицы

Рис. 1.
Дифрактограмма промежуточного подслоя покрытий:
▲ — корунд,
■ — $\beta\text{-SiC}$,
● — оксинитрид кремния

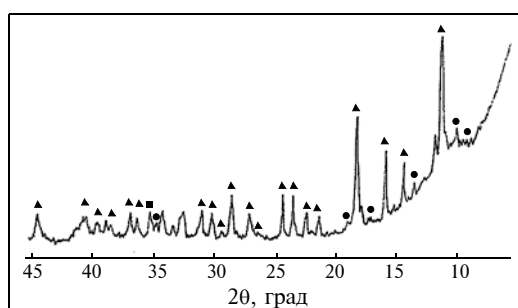
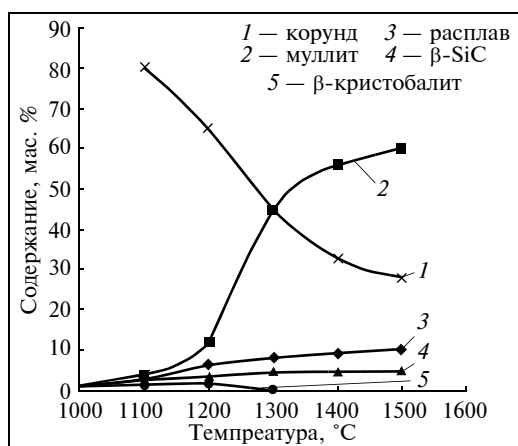


Рис. 2.
Зависимость фазового состава промежуточного подслоя покрытия от температуры термообработки в аргоне



наноразмерного карбида кремния с увеличением температуры не исчезают. Вероятно, происходит не только их рост, но и дополнительно синтезируются наночастицы β -SiC из компонентов органо-неорганического комплекса $(-\text{CH}_3)-\text{SiO}_2$, не принимавших участия в механохимическом синтезе SiC в процессе модифицирования корундового наполнителя при измельчении в шаровой мельнице. Количество частиц карбида кремния возрастает с 1–2 до 4–5 % при термообработке в аргоне до температуры 1400–1500 °С. Так как углерод из графитового тела не диффундирует в покрытие, то количество синтезированного в промежуточном слое карбида кремния зависит от содержания углерода в созданной в геле при механохимической деструкции ТЭОС и термодеструкции гелевого кластера углеродной системе, состоящей из упорядоченного и неупорядоченного углерода, фуллеренов C_7-C_{11} и т. д. [17–18].

Следовательно, экспериментально подтверждено, что механохимически синтезированный при низких температурах β -SiC в механоактивированном электрокорунде алкоксидом кремния сохраняется при обжиге в среде аргона и наблюдается дополнительный синтез его при термообработке.

При термообработке по заданному режиму образуется плотное многослойное покрытие, обеспечивающее эффективную защиту графитового изделия от окисления [1].

При совместном отверждении контактирующих слоев в многослойном покрытии будет обеспечиваться максимальная адгезия между ними. Установлено, что адгезия между слоями многослойного покрытия улучшается в том случае, когда последующий слой частично растворяет поверхностный слой предыдущей обмазки, обеспечивая между ними контакт. Поэтому каждый предыдущий слой подвергали только сушке, а не термообработке при высоких температурах. При этом медленное максимальное испарение влаги и спирта из каждого предыдущего слоя приводит к незначительной усадке и исключает образование дефектов, а редкие дефекты «залечиваются» при нанесении последующих слоев.

Электронно-микроскопические исследования покрытий после испытаний при 1750 °С показывают, что корундовая обмазка, состоящая из модифицированного алкоксидом кремния электрокорунда на золь-гель связующем с пропитыванием первого слоя золь-гель композицией специального состава, тонким слоем покрывает

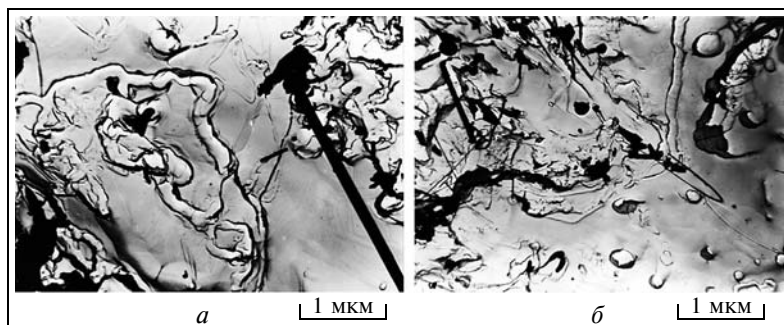


Рис. 3. Микроструктура корундового покрытия на основе модифицированного электрокорунда и золь-гель связующего

графитовую подложку, закрывая поверхностные дефекты. В эту массу вкраплены наноразмерные глобулы новообразований (рис. 3). Чтобы определить внутреннюю структуру покрытия, был снят тонкий верхний слой.

В промежуточном слое обнаружены остатки остова кремнеземистого кластера из золь-гель связующего и органических веществ (рис. 4 б), неравномерно расположенные глобулы наночастиц β -SiC размером от 10 до 200 нм и нитевидные кристаллы муллита. Отдельные зерна модифицированного корунда плотно прилегают друг к другу, прослойки между ними не наблюдаются (рис. 4).

Для увеличения сцепления корундового покрытия с поверхностью графитового изделия первый слой нанесенной обмазки пропитывали золь-гель композицией после ее затвердевания и сушки. Золь-гель композиция проникла через дефекты нанесенного слоя покрытия к графитовому изделию и также заполняла поры и дефекты подложки. При поликонденсации продуктов гидролиза образуется кремнеземистый кластер, структурной единицей которого, как известно, выступают атомные группировки $(\text{SiO}_2)_n$. Наиболее высокой стабильностью отличаются кремнеземистые кластеры, которые состоят из четырех SiO_4 , атомы кремния которого находятся в одной плоскости. Если углы $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ составляют 104°, 107,8° и 119,6° в кремнийкислород-

Рис. 4. Микроструктура промежуточного подслоя корундового покрытия

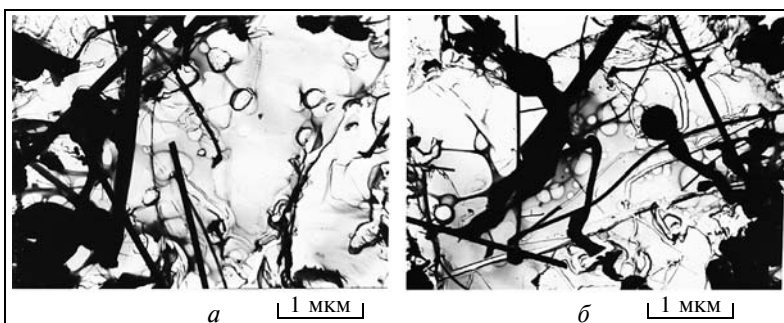
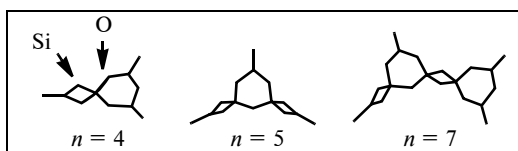


Рис. 5.
Модель структуры кремнеземистого кластера, построенного из двух- и трехчленных звеньев (SiO_2)_n



ном тетраэдре, то кремнеземистый кластер по структуре отвечает наиболее стойкой модификации кремнезема — α -кварцу [19]. При поликонденсации продуктов гидролиза тетраэтоксидана и этилсиликата разным, в том числе стехиометрическим, количеством воды образуется кремнеземистый кластер β -кristобалитовой структуры [20].

Известно, что кремнеземистые кластеры, структурной единицей которых является группировка $(\text{SiO}_2)_8$, являются наиболее стабильными. Малые гибридные кластеры $(\text{SiO}_2)_n$ с $n = 4, 5$ и 7 имеют структуру искаженных цепей (рис. 5), образованных трехчленными циклами. Количество реакционноспособных $> \text{Si} = \text{O}$ групп в них значительно меньше. Остатки остова кремнеземистого кластера в промежуточном слое покрытия в нашем случае подобны им (см. рис. 4 б).

На рис. 4 б видны фрагменты структуры остова кремнеземистого кластера из полисилоксановых связей, в узлах которых размещены зародыши новообразований. Структура кремнеземистого кластера на основе использованной золь-гель композиции подобна моделям нанокластеров, содержащих $n = 4$ – 5 группировок $(\text{SiO}_2)_n$.

Рис. 6
Поперечный разрез контакта покрытия с графитовым телом до испытаний. Увеличение $\times 3800$; 1 — графитовая подложка, 2 — промежуточный слой, 3 — основной слой

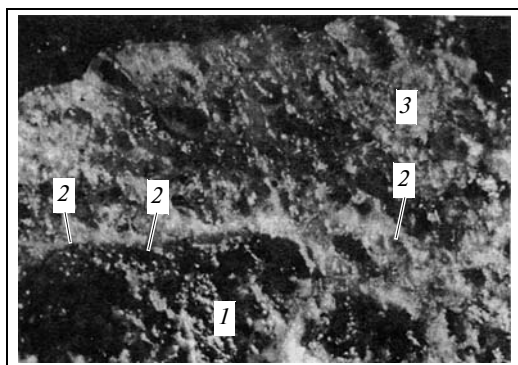
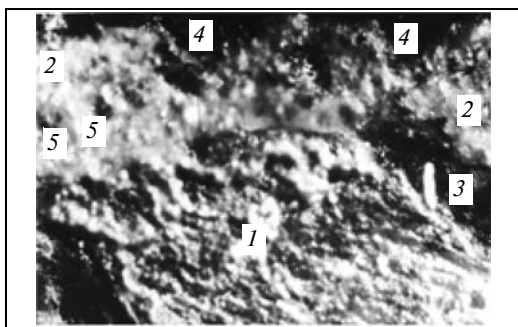


Рис. 7.
Поперечный разрез контакта покрытия с графитовой подложкой после испытаний. Увеличение $\times 2400$, свет проходящий. 1 — графитовое изделие, 2 — покрытие, 3 — поры на границе покрытие — графит, 4 — места намечающихся прогаров, 5 — промежуточный слой



Контакт покрытия с графитовой подложкой после испытаний настолько прочен, что при попытке механически отделить покрытие от графита покрытие удаляется с кусками графитовой подложки. Покрытие глубоко проникает в структурные дефекты графитового образца, которые заполняются синтезирующимися новообразованиями β -SiC и муллита. Установлено, что продиффундировавшая масса промежуточного слоя покрытия матового цвета покрывает чешуйки графита подложки и находится в порах между ними. В покрытии видны мелкие кристаллы новообразований.

Проведенные испытания показали эффективность защиты графита от окисления при температурах 1700 – 1750 °C при использовании покрытий с промежуточным слоем, самоармированным наночастицами карбида кремния и нитевидными кристаллами муллита. Покрытие после испытаний при 1750 °C (15 мин) не имело прогаров (рис. 6, рис. 7).

Промежуточный подслои, армированный иглами муллита и наночастицами SiC, снижает напряжения между корундовым покрытием и графитовой подложкой, обеспечивает надежную защиту графитовой подложки от окисления, что является одним из основных условий обеспечения повышения длительности службы графитовых изделий при эксплуатации при высоких температурах вплоть до 1750 °C.

Корундовые многослойные покрытия отличались достаточно высокой термостойкостью. Причины такой высокой термостабильности разработанных корундовых покрытий были выяснены в результате исследования изменения структуры и стойкости разработанных корундовых покрытий при высоких температурах.

Для этого готовили специально образцы из графита с нанесенными самотвердеющими корундовыми покрытиями, высушивали их при комнатной температуре в течение 1–2 суток, а затем обжигали по разработанному режиму при максимальной температуре 1300 °C в аргоне в течение 1 ч. Были определены прочность (на сдвиг) сцепления покрытий с графитом, а также ТКЛР и термостабильность при термоциклировании (табл. 1).

Исследование термостабильности разработанных покрытий проводили в условиях нагревания до 1300 °C и резком охлаждении нагретых графитовых образцов с нанесенным покрытием в потоке холодного воздуха. При термоциклировании наблю-

дали за отслоением слоев корундового покрытия и за появлением отслоений покрытия от графитовой подложки. Как видно, при термоциклировании процент сколов на поверхности корундовых покрытий значительно выше, чем процент сколов корундового покрытия от графитовой подложки. Прочность сцепления покрытий с подложкой составляет около 60 МПа. Барьерный подслои между покрытием и графитовой подложкой оказывает существенное влияние на сцепление графитовой подложки с покрытием. Термоустойчивость корундового покрытия увеличивается благодаря тому, что ТКЛР промежуточного слоя использованного состава С-3 приближается к ТКЛР графитовой подложки ближе, чем ТКЛР покрытий слоев других составов. Это объясняется тем, что промежуточный подслои корундового покрытия насыщается наночастицами β -SiC и кристаллами муллита, ТКЛР которых ниже, чем ТКЛР корунда и ближе к этому показателю графита. Степень армирования промежуточного слоя наночастицами SiC, муллитом и нитевидными кристаллами муллита способствует повышению прочности сцепления промежуточного слоя с графитовой подложкой, уплотнению структуры промежуточного слоя и, следовательно, улучшению эксплуатационных характеристик покрытия, повышению его теплостойкости.

Из табл. 1 видно, что у всех покрытий процент сколов на поверхности корундового покрытия выше, чем процент сколов самих покрытий от графитовой подложки при испытаниях на термостойкость. Сколы покрытия от графитового тела отсутствовали.

Установлено, что промежуточный слой серии С между слоем покрытия и графитовой подложкой оказывает существенное влияние не только на защиту графита от окисления, но и на сцепление графитовой подложки с корундовым покрытием. Это объясняется тем, что ТКЛР этого слоя приближается к ТКЛР графитовой подложки из-за синтеза в промежуточном подслое наноразмерного β -SiC и муллита. Причем установлено, что количество β -SiC возрастает с увеличением количества модифицирующей добавки алкоксида кремния, используемой для модифицирования порошка корунда. С увеличением количества частиц β -SiC и муллита ТКЛР слоя снижается и становится ближе к ТКЛР графитовой подложки. Все это способствует повышению прочности сцепления корундового

Таблица 1. Характеристика свойств покрытий

Показатели свойств	Покрытия			
	С-3	СЗ/4	С-А	С-В
Прочность сцепления на разрыв, МПа	57,1	63,2	61,3	59,1
ТКЛР покрытий, $\times 10^{-6}$, град $^{-1}$	5,83	6,78	6,12	6,30
Термостабильность, % сколов (1300 — 20 °С, с выдержкой 1 ч при 1300 °С и охлаждением образцов струей холодного воздуха в течение 10 мин):				
После 1 цикла:				
— от поверхности покрытия	0	0	0	0
— от графитовой подложки	0	0	0	0
После 3 цикла:				
— от поверхности покрытия	0	1	0	0
— от графитовой подложки	0	0	0	0
После 5 цикла:				
— от поверхности покрытия	2	5	3	2
— от графитовой подложки	0	0	0	0

покрытия с графитовой подложкой и увеличивает эксплуатационные характеристики графитовой конструкции с покрытием.

Прочность сцепления покрытия обеспечивается за счет муллитизации промежуточного слоя, проникновения нитевидных кристаллов муллита в поры и дефекты структуры графитовой подложки.

Во всех исследованных покрытиях и других обмазках на основе золь-гель композиции и Al_2O_3 присутствует муллит. Это объясняется химическим взаимодействием Al_2O_3 с аморфным SiO_2 геля. Максимальное снижение ТКЛР корундовых покрытий на золь-гель связующем объясняется именно этим взаимодействием. Частично этим взаимодействием объясняется также достаточно интенсивное снижение ТКЛР покрытий в присутствии B_2O_3 , так как этот оксид способствует интенсификации кристаллизации муллита. Количество муллита в покрытиях на чистом золь-гель связующем достигает 12—18 %, с добавкой B_2O_3 — до 25 %.

Электронно-микроскопические исследования 7-слойного покрытия показали, что при термоциклировании сначала наблюдаются полосы, указывающие на слои покрытия, а при отделении слоя с поверхности покрытия оголяются контуры нижележащих слоев и видны намечающиеся отслоения (рис. 8). На контакте покрытия с графитовым телом видны ступеньки слоев. Слоистость покрытия хорошо видна (рис. 8 а), толщина каждого слоя составляет 120—150 нм. Общая толщина покрытия ~ 780—800 нм.

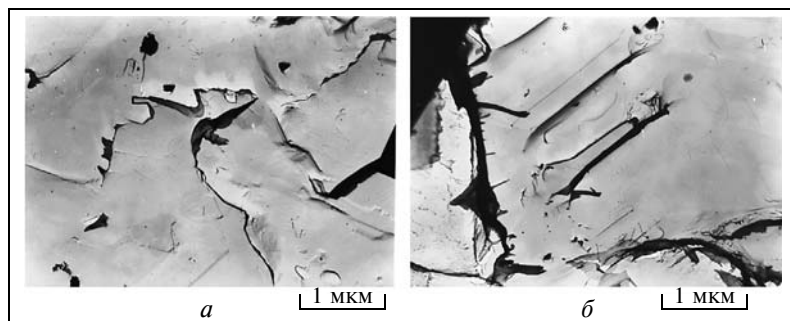


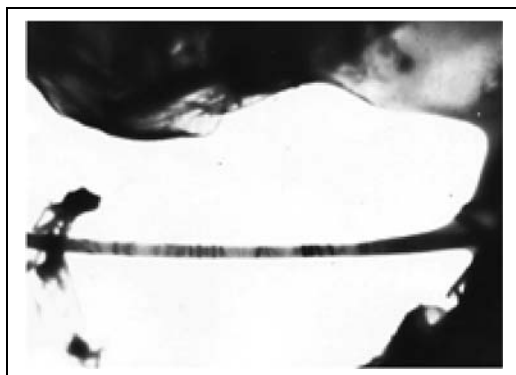
Рис. 8.
Микроструктура контакта силицированного графита с корундовым покрытием на золь-гель связующем

На изломе видны заостренные иглообразные выступы и новообразования, с помощью которых усиливается сцепление покрытия с графитовой подложкой (рис. 9 б), свидетельствующие о сложности отделения покрытия после испытаний.

Достаточно высокое значение ТКЛР покрытий с синтезированными наночастицами β -SiC можно объяснить синтезом небольшого количества β -SiC (до 5–7 %), а также, возможно, частичным окислением наноразмерного β -SiC в процессе высокотемпературных испытаний. Значение ТКЛР покрытий С-3 равно $5,83 \cdot 10^{-6}$ град¹.

На основе полученных результатов в последующих исследованиях и при использовании покрытий для защиты графитовых изделий в службе использовали в качестве промежуточного слоя составы обмазок на основе модифицированного электрокорунда и золь-гель композиций заданного состава. Использование электрокорунда, модифицированного добавкой элементо-органического вещества (1–3 % ТЭОС), и золь-гель композиций в качестве связующего с одновременным применением пропитки в золе графитового тела с затвердевшей и высушенной на воздухе обмазкой этого состава способствует увеличению адгезии покрытия в микродефекты графитовой подложки, повышению степени закристаллизованности покрытий за счет синтеза муллита и армирования образовавшегося промежуточного подслоя наночастицами

Рис. 9.
Микроструктура контактной стороны силицированного графита с корундовым покрытием на золь-гель связующем. Увеличение $\times 40000$



β -SiC, образованию непроницаемой пленки из оксинитрида кремния. Образовавшиеся кристаллы муллита в виде частиц размером 1–3 мкм и нитевидных кристаллов длиной до 3–5 мкм пронизывают образовавшуюся аморфную стеклофазу, которая проникает в дефекты графитовой подложки. Стеклофаза прочно склеивает нанесенное покрытие с графитовой подложкой, а ее армирование нитевидными кристаллами увеличивает прочность адгезии. Синтезированные частицы β -SiC являются антиоксидантом и поэтому препятствуют проникновению в промежуточный слой покрытия углерода из графитового тела, который защищает его от окисления, предохраняя графит под покрытием от выгорания. Все это также способствует увеличению прочности сцепления, повышению плотности покрытий и стойкости графита к окислению.

Заключение

Комплексное использование различных элементов золь-гель процесса позволило разработать технологию износостойчивого покрытия на основе самотвердеющих корундовых масс на золь-гель связующей композиции, обеспечивающего работу графитовых конструкционных материалов и изделий из них при температуре не менее 1750 °С.

Разработанный способ защиты графита от окисления обеспечивает образование развитого контактного промежуточного подслоя, исключающего взаимодействие компонентов графитовой подложки с компонентами самотвердеющего золь-гель связующего.

Образование промежуточного контактного слоя является следствием проникновения золь-гель композиции вместе с модифицированным тетраэтоксисилом корундовым наполнителем в структурные дефекты графитовой подложки и формирования в них фаз заданного состава и создания плотной структуры промежуточного подслоя покрытия, армированного частицами карбида кремния и муллита, которые синтезируются из компонентов органо-неорганического комплекса $(-\text{CH}_3)-(\text{SiO}_2)_n$, золь-гель связующего и корунда.

Это оказалось возможным при осуществлении термообработки графитового изделия с нанесенной на него обмазкой до эксплуатации по разработанному режиму, обеспечивающему высокую степень сцепления покрытия с графитовой подложкой

и, как результат, самоармирования промежуточного подслоя наночастицами SiC, высокую стойкость графита к окислению.

Уплотнению промежуточного слоя, улучшению проникновения покрытия в дефекты графитовой подложки и их заживлению, интенсификации муллитизации матрицы корундового покрытия способствует насыщение двух слоев нанесенного промежуточного слоя золь-гель композицией, при термообработке которой образуется аморфный SiO₂, способствующий интенсификации спекания корундовой массы. Наличие зародышей и наночастиц β-SiC в модифицированном алкоксидом кремния корундовом наполнителе покрытия и образование органо-неорганических комплексов (—CH₃)—(SiO₂)_n при термообработке гелей, которые являются источником углерода и монооксида кремния для дальнейшего синтеза β-SiC в процессе механохимической активации и термообработки до службы, способствует армированию наночастицами β-SiC не только промежуточного слоя, но и последующих слоев основной части покрытия, в которых использована добавка В₂O₃, введение которой интенсифицирует синтез β-SiC и приводит к повышенной стойкости самого покрытия в условиях эксплуатации и повышению стойкости к окислению графитовых изделий, защищенных этим покрытием.

Создание наноплотненного промежуточного барьерного подслоя самоармированного наночастицами и нитевидными кристаллами карбида кремния и муллита, имеющих более близкие значения ТКЛР к ТКЛР графита, чем ТКЛР корунда, гарантирует защиту от окисления графитовых изделий с нанесенным самотвердеющим покрытием на золь-гель связующем при высоких температурах.

Разработанный состав покрытий и технология его получения позволили обеспечить высокую окислительную стойкость силицированного графита при температурах до 1750 °С.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Семченко Г.Д., Шутеева И.Ю., Борисенко О.Н. Корундовые покрытия для высокотемпературной защиты графита от окисления // Харьков: Радуга, 2011. — 204 с.
2. Семченко Г.Д., Шутеева И.Ю., Рыщенко М.И., Панасенко М.А., Рябков Ю.И. Синтез β-SiC в промежуточном слое корундовых покрытий на золь-гель связующем для защиты графитовых изделий от окисления // Новые огнеупоры, 2010. — № 12. — С. 23—27.

3. Шутеева И.Ю. Электронно-микроскопические исследования разработанных корундовых покрытий для защиты графита от окисления после испытаний // Информационные технологии: наука, технология, образование, здоровье. Тез. докладов XIX международной научно-практической конференции. Ч. 11 (01—03 июня 2011 г., Харьков). — Харьков: НТУ «ХПИ», 2011. — С. 272.
4. Семченко Г.Д., Шутеева И.Ю., Борисенко О.Н., Панасенко М.А., Николаенко В.Н., Старолат Е.Е., Дудник Ю.П. Роль органо-неорганических комплексов создания наноматериалов // Тез. докладов Международной конференции. В рамках межд. Года химии ООН). К 150-летию со дня рождения В.И. Вернадского «Прикладная физико-неорганическая химия», 2—7 октября 2011 г. Севастополь—Симферополь: ТНУ, 2011. — С. 59.
5. Семченко Г.Д., Борисенко О.Н., Шутеева И.Ю., Старолат Е.Е., Панасенко М.А., Рожко И.Н., Дудник Ю.П., Савина С.А. Физико-химические основы создания нанопропрочненных материалов и огнеупоров // Тезисы докладов XVIII Украинской конференции по неорганической химии. 27 июня — 1 июля 2011, г. Харьков. — Харьков: ХНУ, 2011. — С. 40.
6. Семченко Г.Д., Борисенко О.Н., Шутеева И.Ю., Старолат Е.Е., Панасенко М.А., Рожко И.Н., Дудник Ю.П., Савина С.А. Создание нанопропрочненных композиционных материалов и огнеупоров // Новые огнеупоры (спец. Выпуск): тез. докладов Межд. Конференции огнеупорщиков и металлургов, 31 марта — 1 апреля 2011 г. — М.: ООО «Интермет», 2011. — № 3. — С. 53—54.
7. Шутеева И.Ю., Семченко Г.Д., Борисенко О.Н. Исследование причин термической стабильности самотвердеющих корундовых покрытий для высокотемпературной защиты графита от окисления // Вестник НТУ «ХПИ», 2011. — № 50. — С. 137—143.
8. Семченко Г.Д., Борисенко О.Н., Шутеева И.Ю. [и др.]. Золь-гель композиции полифункционального назначения. — Харьков: Радуга, 2011. — 240 с.
9. Шутеева И.Ю., Рыщенко М.И., Семченко Г.Д. Микроструктурное проектирование плотного промежуточного слоя покрытия для защиты графитовых изделий / Информационные технологии: наука, технология, образование, здоровье. Тез. докладов XVIII международной научно-практической конференции. Ч. 11 (12—14 мая 2010, г. Харьков). — Харьков: НТУ «ХПИ», 2010. — С. 264.
10. Шутеева И.Ю., Рыщенко М.И., Семченко Г.Д., Руденко Л.В. Исследование изменения фазового состава при формировании покрытий по графиту в процессе нагревания в аргоне // Вестник НТУ «ХПИ», 2009. — № @. — С. 178—183.

11. *Шутеева И.Ю., Рыщенко М.И., Семченко Г.Д.* Технологические особенности уплотнения углеродистой керамики золь-гель композициями в кислородной и защитных средах // Вестник НТУ «ХПИ», 2009. — № 25. — С. 167—174.
12. *Шутеева И.Ю., Семченко Г.Д., Кущенко М.А., Тищенко С.В.* Исследование влияния состава золь-гель композиций на технологические свойства пропитывающих суспензий // Сб. научных трудов ОАО «УкрНИИОгнеупоров имени А.С. Бережного». — Харьков: Каравелла, 2009. — С. 203—207.
13. Патент № 55226 Украины. МПК 7 С 04В 35/10, С 04В 41/00 Композиция для изготовления покрытия для защиты графита от окисления / Шутеева И.Ю., Семченко Г.Д., Руденко Л.В.; заявитель и патентообладатель НТУ «ХПИ». — № u2901006159; заявл. 21.05.10, опубл. 10.12.10; Бюл. № 23.
14. Патент № 50391 Украины. МПК⁷ С04 В 35/56. Способ синтеза наночастиц β -SiC / Семченко Г.Д., Рожко И.Н., Шутеева И.Ю., Кущенко М.А., Старолат Е.Е.; заявитель и патентообладатель НТУ «ХПИ». — № u200911876; заявл. 20.11.09; опубл. 10.06.10; Бюл. № 11.
15. Патент № 47721 Украины. МПК⁷ В 82В 1/00. Способ создания нанореактора / Семченко Г.Д., Старолат Е.Е., Шутеева И.Ю., Кущенко М.А., Борисенко О.Н.; заявитель и патентообладатель НТУ «ХПИ». — № u 200907226; заявл. 10.07.09; опубл. 23.02.10; Бюл. № 4.
16. Патент № 47486 Украины; МПК⁷ С 04В 35/56. Способ изготовления самотвердеющего покрытия для защиты графита от окисления / Шутеева И.Ю., Семченко Г.Д., Руденко Л.В.; заявитель и патентообладатель НТУ «ХПИ». — № u 200907234; заявл. 10.07.09; опубл. 10.02.10; Бюл. № 1.
17. *Семченко Г.Д., Дуников А.С., Опришко И.Н., Старолат Е.Е., Тищенко С.В.* Часть 11. Теоретические основы низкотемпературного синтеза SiC из гелей и практическая реализация этого процесса в технологии керамики и огнеупоров. 1. Физико-химические основы низкотемпературного синтеза SiC при термообработке гелей // Огнеупоры и техническая керамика, 1999. — № 10. — С. 8—15.
18. *Семченко Г.Д., Опришко И.Н., Старолат Е.Е., Вернигора К.П.* Часть 11. Теоретические основы низкотемпературного синтеза SiC из гелей и практическая реализация этого процесса в технологии керамики и огнеупоров. 2. Механохимический синтез карбида и оксинитрида кремния при модифицировании порошков тугоплавких соединений // Огнеупоры и техническая керамика, 1999. — № 11. — С. 11—16.
19. *Филоненко А.В., Лобанов В.В.* Структура и свойства нанокластеров кремнезема // Физика и химия твердого тела, 2010. — Т. 11. — № 1. — С. 138—149.
20. *Семченко Г.Д.* Золь-гель процесс в керамической технологии. — Харьков: БИ, 1997. — 144 с.

ПОДПИСКА 2014

Уважаемые читатели!
Открыта подписка на журнал
«ОГНЕУПОРЫ И ТЕХНИЧЕСКАЯ КЕРАМИКА»

Через отделения связи Вы можете подписаться:

☑ по объединенному каталогу «Почта России «Подписка-2014». Индекс журнала 70662.

Для Вашего удобства возможна
подписка напрямую через редакцию.
Явные преимущества:

☑ Дешевле,
☑ Быстрее — адресная рассылка
читателям в день выхода номера,
☑ Информативнее — обратная связь
подписчиков с редакцией.

Заявку необходимо отправить
по факсу или электронной почте.
В заявке просьба указать:

1. Полное наименование предприятия (для юридических лиц).
2. Почтовый адрес и контактный телефон/факс.
3. Количество экземпляров.

Тел./факс (499) 737-50-00

E-mail: mettex@rambler.ru
www.refractory-journal.ru